Beitrag

zur

Kenntniss der Verbindungen zwischen Aldehyden und aromatischen Kohlenwasserstoffen.

INAUGURAL-DISSERTATION

der

PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT DER UNIVERSITÄT STRASSBURG I. E.

behufs

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

OTHMAR ZEIDLER

aus Wien (Oesterreich).

Wien 1873.

Verlag von Othmar Zeidler. — Druck von Alex. Eurich.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552708_0074

Die Wasserabspaltung ist unter allen Reactionen, welche bei organischen Körpern vorkommen, wohl die häufigste und wichtigste.

Schon in der unorganischen Chemie begegnet man dieser Reaction bei jedem Schritte. Jede Salzbildung zwischen einer Säure und einer sauerstoffhaltigen Base, eine jede Anhydridbildung ist mit Wasseraustritt verbunden.

In der organischen Chemie finden wir Vorgänge, die der Salzbildung entsprechen, bei der Entstehung der Aetherarten und wasserfreien Säuren. Hiebei tritt wie bei der Salzbildung ein H_2O aus, und zwar aus zwei Hydroxylgruppen, indem ein Sauerstoffatom übrig bleibt, das gewissermassen die Brücke bildet zwischen dem einen und dem andern Bestandtheil. Betrachten wir z. B. die hydroxylirten Derivate des Aethans, und zwar die einfachsten, den Alkohol und die Essigsäure, so kann der Wasseraustritt stattfinden zwischen: zwei Molekülen Alkohol, 1 Molekül Alkohol und 1 Molekül Essigsäure und zwei Molekülen Essigsäure nach den Gleichungen:

$$2\,(C_2H_5(OH) - H_2O = C_2H_5 - O - C_2H_5$$

$$(C_2H_5(OH) + HOOC-CH_3) - H_2O = C_2H_5\,.\,O\,.\,C_2H_3O$$

$$2\,(C_2H_4O_2) - H_2O = C_2H_3O\,.\,O\,.\,C_2H_3O$$

In diesen drei Körpern vermittelt der eine Sauerstoff, der beim Wasseraustritt aus 2 Hydroxylen übrig geblieben ist, den Zusammenhang der Aethyl und der Acetylgruppen in ähnlicher Weise, wie dies der Fall ist bei der Bildung des Salpeters aus HNO_3 und KOH.

Bis vor wenigen Jahren waren in der organischen Chemie fast nur derartige mit Wasseraustritt verbundene Reactionen be-

kannt. Einzelne von anderer Natur stammen zwar schon aus den ersten Zeiten der neueren organischen Chemie her, so die Bildung des Aethylens aus Alkohol, die Bildung der Fumarsäure aus Aepfelsäure, die Entstehung der Aconitsäure aus Citronensäure.

Diese Vorgänge gehören einer andern Classe von Reactionen an, indem hier die Hydroxylgruppe den zur Wasserbildung nöthigen Wasserstoff nicht einem andern Hydroxyl, sondern einem Kohlenwasserstoffe entnimmt, indem so ein Molekül entsteht, das noch dieselbe Anzahl von C-atomen enthält. Die Wasserabspaltung zwischen einem Hydroxyl und einem Wasserstoff eines Kohlenwasserstoffes kann indessen auch zwischen 2 Molekülen vor sich gehen in der Art, dass ein OH des einen Moleküles sich eines an C sitzenden H eines andern Moleküles bemächtigt, eine Reaction, die scheinbar übereinstimmend ist mit der eben erwähnten, deren Resultat aber dadurch verschieden ist, dass 2 Moleküle durch Kohlenstoffbindung an einander gekettet werden.

Derartige Reactionen waren bis vor Kurzem nur unvollkommen bekannt. Man wusste zwar, dass Zuckerarten beim Erhitzen Wasser verlieren und braune schmierige Körper geben, die offenbar nicht blos Anhydride der Zuckerarten sind.

Man kannte schon vor langer Zeit die Bildung des Aldehydharzes und die Entstehung complicirterer Substanzen durch Wasseraustritt aus dem Aceton.

Indessen war es unmöglich, die Vorgänge, die bei diesen Reactionen stattfinden, näher zu verfolgen, obgleich das Interesse, das sich an dieselben knüpfte, ein ganz erhebliches war.

Während nämlich in der früheren Periode der organischen Chemie die Chemiker sich wesentlich damit beschäftigten, complicirte Verbindungen, die sie in der Natur vorfanden, in einfachere zu verwandeln, um aus denselben die Natur der ursprünglichen Substanzen zu erschliessen, so hatte man in neuerer Zeit sein Augenmerk mehr auf die umgekehrte Aufgabe gewendet, aus einfachen Körpern complicirte zusammenzusetzen.

Der Wunsch, in dieser Richtung weiter vorzudringen, war hauptsächlich durch die Beobachtung wachgerufen, dass in dem pflanzlichen Organismus aus der einfachsten Kohlenstoffverbindung,

der Kohlensäure, die complicirtesten Verbindungen entstehen. Gelang es nun auch nicht zunächst, auf einem den Bedingungen des Pflanzenlebens angepassten Wege diese Aufgabe zu lösen, so war man doch zufrieden, wenn es überhaupt gelang, die Bedingungen derartiger Reactionen auszumitteln. So ist das Interesse zu erklären, welches die Chemiker den Versuchen Berthelot's widmeten, der in einer grossen Reihe von Experimentaluntersuchungen bemüht war, Synthesen complicirter Kohlenstoffverbindungen durch Einfluss hoher Temperaturen zu bewirken. Berthelot lehrte in dieser Weise die Bildung des Benzols aus Acetylen, er beschrieb die Bildung des Naphtalins und anderer complicirter Verbindungen aus Alkohol und ähnlichen einfachen Substanzen.

Fasst man die Resultate dieser zahlreichen Versuche zusammen, so ergab sich wenigstens für die damalige Zeit, dass bei hohen Temperaturen die Atome aus ihrem Zusammenhange herausgerissen und nach einem neuen Gesetze geordnet werden, welches von den Bedingungen des Gleichgewichtes zwischen C- und H-atomen, bei hohen Temperaturen, abhängig ist.

So war man zwar im Stande, eine grosse Anzahl von Synthesen auszuführen, aber man blieb auf eine gewisse Classe von Erscheinungen beschränkt und vor Allem bewegte man sich, wie gesagt, in Bedingungen, welche den Vorgängen im Pflanzenleben möglichst ferne liegen.

Da begann Herr Prof. Baeyer im Jahre 1866 die unter Wasseraustritt stattfindenden Synthesen, beim Aceton näher zu studiren.

Es ergab sich zunächst, dass dabei Substanzen gebildet werden, wie Mesityloxyd, Phoron, welche noch dem Aceton verwandte Körper sind, aber die doppelte und dreifache Anzahl von C-atomen enthalten. Zugleich erklärte Baeyer, auf Grund der eben ausgeführten Untersuchungen von Fittig über das Mesitylen, die Bildung dieses Kohlenwasserstoffes in ähnlicher Weise und bezeichnete diese Art der Reaction mit dem Namen: C o n d e n s a t i o n.

Bei den eben besprochenen Vorgängen greift ein ganz an Kohlenstoff gebundenes Sauerstoffatom in den C-wasserstoff eines

zweiten Moleküls ein, es bildet sich Wasser und die freiwerdenden Affinitäten-Paare verbinden die beiden C-atome untereinander.

Derselbe begann auch bei dem Aldehyd dieselben Vorgänge zu untersuchen, liess diese Versuche aber liegen, die dann nach einiger Zeit von Kekulé aufgenommen wurden. Kekulé zeigte, dass der von Lieben zuerst beobachtete Acraldehyd in derselben Weise aus 2 Molekulen Aldehyd entsteht, wie das Mesityloxyd aus dem Aceton. Bei der einfacheren Natur des Aldehydes war die Natur des Productes auch leichter zu ergründen. Es ergab sich, dass der Acraldehyd nichts anderes ist, als der Aldehyd der Crotonsäure und diese Reaction daher in demselben Sinne verläuft, wie es bei der Bildung des Mesityloxydes aus dem Aceton von Baeyer angenommen wurde.

Was nun die Art der Bildung des Crotonaldehydes, des Mesityloxydes und Phorons betrifft, so scheint dieselbe, verglichen mit den gewöhnlichen Anhydridbildungen, gewissermassen doppelter Natur zu sein, indem an beiden Molekülen unter Austritt der Elemente des Wassers nicht eine, sondern zwei Affinitäten frei werden. Indessen hat Würtz in neuester Zeit gezeigt, dass der Bildung des Crotonaldehydes ein anderer Vorgang vorhergeht, dass zunächst nämlich Aldol nach folgender Gleichung entsteht:

$$2\left(C_2H_8{}^{OH}_{OH}\right) - 2\,(H_2O) = C_4H_8O_2$$

$$C_4H_8O_2 - H_2O = C_4H_6O$$

Es ist daher gestattet, anzunehmen, dass der Aldehyd nicht als Anhydrid wirkt, sondern als Hydrat, und dass der erste Schritt darin besteht, dass 1 O des Hydrates mit 2 H des anderen Moleküles H_2O bildet und so die Condensation bewirkt. Der zweite Theil der Reaction besteht darin, dass OH des Aldols mit 1 H desselben Moleküles Wasser bildet, ein Vorgang, der der Entstehung der Fumarsäure aus der Aepfelsäure entspricht.

Durch diese Beobachtung wurde offenbar ein weites Feld für die Synthese geöffnet, und zwar unter Verhältnissen, welche den Bedingungen des Pflanzenlebens entsprechen. Nur war die Anzahl der zu erhaltenden Körper dadurch beschränkt, dass sich

stets gleichartige Körper an gleichartige anlagerten. Es war daher von grossem Werthe, solche Vorgänge zwischen ungleichartigen Molekulen hervorzurufen.

Der Weg zur Lösung dieser Aufgabe wurde eröffnet durch die Entdeckung der Phenolfarbstoffe. [1]) Es zeigte sich, dass die Phenôle mit grosser Leichtigkeit unter Wasseraustritt Verbindungen mit Phtalsäure und ähnlichen Säuren bilden, und lag daher nahe, zu versuchen, ob die bei weitem reactionsfähigeren Aldehyde in derselben Weise darauf wirken würden. [2]) Und da sah man, dass die Aldehyden mit den Phenolen noch leichter unter Wasserabspaltung sich condensiren, als für sich allein genommen.

Nur ein Umstand erschwert das Studium dieser Verbindungen, der nämlich, dass die meisten derselben nicht in krystallisirten Zustand übergeführt werden konnten. Glücklicherweise stellte sich aber heraus, dass die den Phenolen zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffe [3]) mit einzelnen Aldehyden als Formaldehyd, Chloral, Crotonchloral und ähnlichen in derselben Weise Condensation zeigten, wie die Phenole, aber unter Bildung prachtvoll krystallisirter Substanzen.

Besonders ausgezeichnet waren durch die Schönheit ihrer Form und ihre Reactionsfähigkeit die Verbindungen des Chlorals mit dem gechlorten und gebromten Benzol. Da sich nun an das Studium dieser Verbindungen noch einige andere interessante Fragen anschlossen, in Bezug auf die Stellung und Bildung von Substitutionsproducten, so unternahm ich die Bearbeitung dieser Körper, auf Veranlassung des Herrn Professor Baeyer, meines hochverehrten Lehrers, der mir mit seinem freundlichen Rath zur Seite stand, wofür ich meinen innigen Dank auszusprechen nicht unterlassen kann.

---

[1]) Vergleiche Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, IV. Jahrg. 658 A. Baeyer Ueber Phenolfarbstoffe.

[2]) Vergleiche detto V. Jahrg. 25 und 280: Baeyer Ueber die Verbindungen der Aldehyde mit den Phenolen.

[3]) Vergleiche detto V. 1091 und VI. 220 Baeyer: Ueber Verbindungen der Aldehyde mit aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Dimonobromphenyltrichloraethan.

Um diese Verbindung darzustellen, wurde Monobrombenzol mit wasserfreiem Chloral gemischt (im Verhältnisse von 5:10). Die Theorie erfordert zwar nicht ganz so viel Chloral, doch ist dieser geringe Ueberschuss desselben dem Gang der Reaction zuträglich und kann schliesslich aus dem Producte sehr leicht entfernt werden. Diesem Gemische nun setzt man circa das 4—5-fache Volumen concentrirter (englischer) Schwefelsäure zu. Im ersten Momente tritt keine Einwirkung ein, man merkt nur eine geringe Abkühlung, die vielleicht auf einen geringen Wassergehalt des Chlorals zurückzuführen ist. Digerirt man aber unter häufigem Schütteln längere Zeit, so scheidet sich eine zähe, kittartige, weisse Masse ab. Um die Reaction zu beschleunigen, kann man von Zeit zu Zeit auf dem Wasserbade erwärmen.

Nun wird die Masse in die 20—30fache Menge Wasser gegossen, wobei sich ein zähes, gelbes Oel abscheidet, welches an der Luft beim Erkalten krystallinisch erstarrt.

Man wäscht gut mit Wasser um das überschüssige Chloral zu entfernen, und erwärmt im Wasserbade, sammelt den Körper auf dem Filter, trocknet und krystallisirt aus heissem Alkohol und Aether um.

Das Dimonobromphenyltrichloraethan ist in kaltem Wasser vollkommen unlöslich, in kaltem Alkohol fast unlöslich, ebenso in Eisessig, ganz unlöslich in Benzol.

Leichter löst es sich in heissem Alkohol, Chloroform oder Aether, sehr leicht in Schwefelkohlenstoff.

Aus Alkohol krystallisirt es in schönen, seidenglänzenden, weissen Nadeln, die unter theilweiser Zersetzung sublimiren. Aus einem Gemische von Alkohol, Aether und Chloroform hingegen oder aus Schwefelkohlenstoff erhält man den Körper in schönen, wasserhellen, compacten Krystallen, welche sich nun erst nach längerem Kochen in Alkohol lösen.

Das Dimonobromphenyltrichloraethan schmilzt bei 139°—141°.

Der Vorgang bei der Bildung dieses Körpers ist analog der

Bildung aller Verbindungen zwischen Aldehyden und aromatischen Kohlenwasserstoffen: 1 Molekül des Aldehydes gibt den Sauerstoff her, 2 Moleküle Brombenzol liefern je 1 Wasserstoff, und unter Condensation legen sich alle 3 Moleküle zu einem zusammen:

$$\begin{array}{l} C \equiv Cl_3 \\ | \; C \begin{array}{l} = O \\ - H \end{array} \end{array} + 2\,(C_6\,H_5\,Br) = C \begin{array}{l} - C_6\,H_4\,Br \\ - C_6\,H_4\,Br \\ - C\,Cl_3 \\ - H \end{array} + H_2O$$

Es erscheint die Verbindung demnach als ein substituirtes Aethan, in welchem 2 H durch 2 . $(C_6\,H_4\,Br)$ ersetzt sind, oder als zwei Phenylreste, die durch einen Aethanrest zusammengehalten werden:

$$\begin{array}{c} Br\,H_4\,C_6\;C_6\,H_4\,Br \\ \vee \\ C \begin{array}{l} - H \\ - C \equiv Cl_3 \end{array} \end{array}$$

Die Verbindung ist demnach isomer mit einem substituirten Dibenzyl und Ditolyl, von denen sie sich aber dadurch unterscheidet, dass ersterem die Constitution:

$$\begin{array}{l} C_6\,H_4\,Br\,.\,C = Cl_2 \\ \qquad\qquad\; | \\ C_6\,H_4\,Br\,.\,C = Cl\,H \end{array}$$

und letzterem

$$\begin{array}{l} C_6\,H_3\,Br\,.\,C \equiv Cl_3 \\ | \\ C_6\,H_3\,Br\,.\,C \equiv H_3 \end{array}$$

zukommen würde.

I. Analyse ergab: CO_2 = 0·2706, H_2O = 0·0436
Substanz = 0·193

II. Analyse: CO_2 = 0·2813, H_2O = 0·0467
Substanz = 0·2013

III. Chlor- und Brombestimmung: Substanz 0·2056
Chlor- und Bromsilber = 0·37135.

Berechnet:	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.
C = 37·9 %	C = 38·23 %	C = 38·1 %	
H = 2·03 %	H = 2·5 %	H = 2·58 %	
C = 24·1 %			Cl = 23·46 %
Br = 36·07 %			Br = 36·4 %
100·00			

Die Reaction läuft glatt ab, es scheidet sich als Nebenproduct, nur bei längerem Stehen aus der Mutterlauge ein gelbes, dickes, nach Brombenzol riechendes Oel aus, welches bei der Destillation eine klare, wasserhelle, flüchtige Flüssigkeit von ausgesprochen an Cochlearia erinnernden Geruch gibt, sich aber dabei eingreifend zersetzt hat, wie der braunschwarze, brenzlich riechende Rückstand im Destillationsgefässe zeigt. Da die Menge des erhaltenen Nebenproductes sehr gering war, wurde es nicht weiter untersucht.

Das Dimonobromphenyltrichloraethan verhält sich als ein ziemlich indifferenter Körper; es wird von schwächeren Reagentien gar nicht angegriffen, starke hingegen wirken nur zu leicht heftig ein, so dass eine vollkommene Zerstörung eintritt.

So verbrennt es mit metallischem Natrium erhitzt unter Feuererscheinung, mit Cyankalium tritt beim Erhitzen ebenfalls heftige Reaction ein und die Masse verpufft schliesslich

Rauchende Schwefelsäure wirkt in der Hitze stark ein und scheint einen Theil der Substanz zu zerstören, ob nebenbei eine Sulfosäure sich bildet, wurde nicht untersucht.

Um Anhaltspunkte für die Bestimmung der relativen Stellung des Broms und Aethanrestes zu erhalten, wurde versucht durch Oxydation einen Benzolkern abzuspalten. Dieser Zweck wurde weder mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure noch mit übermangansaurem Kali erreicht, denn während ersteres die Substanz bei stärkerer Hitze zersetzt, zeigt sich letzteres vollkommen wirkungslos. Es musste daher aufgegeben werden, auf diesem Wege zu oberwähntem Ziele zu gelangen.

Alkoholische Kalilauge wirkt auf Dimonobromphenyltrichloraethan ein und man erhält:

Dimonobromphenyldichloraethylen.

Man stellt diesen Körper am besten so dar, dass man die ursprüngliche Substanz in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler 8—10 Stunden lang mit 10—15facher Menge alkoholischer Kalilauge am Wasserbade erwärmt. Dabei färbt sich die Flüssigkeit zuerst gelb, gegen Ende der Reaction braunroth. Man zieht den Alkohol ab und giesst den Rest in Wasser, wobei sich eine gelb-

braune, krystallinische Masse ausscheidet, die mit Wasser gut gewaschen, aus heissem Alkohol in federförmigen, gelben Nadeln herausfällt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren kann man die gelbfärbende, harzige Substanz, welche den Krystallen anhaftet, wegschaffen und erhält so vollkommen weisse, wasserhelle Krystalle, welche in heissem Alkohol leicht, ebenso in Aether und Chloroform löslich sind, wenig in kaltem Alkohol, ganz unlöslich aber in Wasser. In Schwefelkohlenstoff lösen sie sich sehr leicht auf und bleiben beim Verdunsten desselben als prachtvolle, wasserh lle, glänzende Krystalle mit messbaren Flächen zurück, welche auch an der Luft klar und durchsichtig bleiben.

Das Dimonobromphenyltichloraethylen schmilzt bei 119 bis 120° Cels.

Bei der Analyse wurde gefunden:

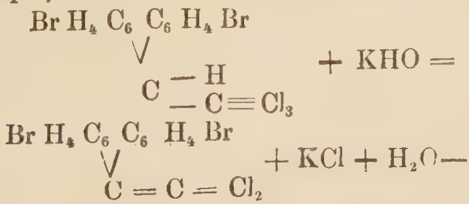
I. Substanz: 0·2126, CO_2 = 0·326, H_2O = 0·043

II. Substanz: 0·2531, CO_2 = 0·3898, H_2O = 0·0481

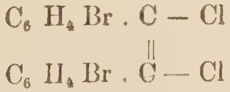
III. Substanz = 0·1231, Cl und Br Ag = 0·2002

Berechnet:	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.
C = 41·2 %	C = 41·8 %	C = 42 %	
H = 1·9 %	H = 2·25 %	H = 2·1 %	
Br = 39·5 %			Br = 39·4 %
Cl = 17·4 %			Cl = 17·32%
100·0 %			

Der Körper, der sich nach dem Schema:



gebildet hat, kann also von einem substituirten Aethylen hergeleitet werden und ist mit einem substituirten Stilben isomer dem die Constitution



zukäme.

Die Bildung des Dimonobromphenyldichloraethylens geht sehr glatt und leicht vor sich; man kann es auch erhalten, wenn man Dimonobromphenyltrichloraethan mit essigsaurem oder salpetersaurem Silber erhitzt. Auch essigsaures Natron scheint auf Dimonobromphenyltrichloraethan einzuwirken, doch wird dadurch nicht Chlorwasserstoff abgespalten; welcher Art sonst die Einwirkung ist, ist noch nicht aufgeklärt.

Wenn man Dimonobromphenyldichloraethylen in Alkohol löst und metallisches Natrium successive zugiebt, so nimmt die Substanz eine braune Farbe an, und wird endlich breiartig. Man destillirt nun über und erhält so einen Körper, der sich in kaltem Wasser zu einer gelblichen festen Masse verdichtet und in Alkohol selbst beim Erhitzen sich nur langsam löst. Er krystallisirt daraus in weissen, glänzenden, naphtalinartigen Blättchen, welche bei 174—175° schmelzen. Der Körper, welcher noch chlorhältig ist, konnte bis jetzt nicht in hinreichender Menge dargestellt werden, wird aber in der weiteren Ausarbeitung dieses Gegenstandes genauer untersucht werden. Wenn man nach dem bedeutend erhöhten Schmelzpunkte schliessen darf, dürfte hier unter Bildung von ClNa oder BrNa eine Verdopplung des Moleküles stattgefunden haben.

Binitrodimonobromphenyltrichloraethan.

Diesen Körper erhält man, wenn man Dimonobromphenyltrichloraethan mit rauchender Salpetersäure in der Wärme behandelt, bis es sich gelöst hat, dann noch kurze Zeit erwärmt und die klare Flüssigkeit in Wasser giesst. Es setzt sich eine gelblich-weisse Masse ab, die sich beim Kochen in Alkohol löst und daraus in gelblichen, prismatischen, glänzenden Nadeln krystallisirt, die sehr spröde sind. In Salpetersäure ist der Körper löslich und krystallisirt daraus bei längerem Stehen in schönen, gelben durchsichtigen Krystallen.

In kochendem Alkohol ist das Binitrodimonobromphenyltrichloraethan löslich, wenig in Aether, unlöslich in kaltem Alkohol und Wasser. Es schmilzt bei 168—170°.

Die Analyse ergab folgendes:

I. Substanz: 0·2511, CO_2 = 0·2911, H_2O = 0·0406

II. Substanz: 0·2337, CO_2 = 0·272, H_2O = 0·0366

III. Substanz: 0·2448, Cl Ag + Br Ag = 0·3577

Berechnet:	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.
C = 31·5 %	C = 31·6 %	31·74 %	
H = 1·5 %	H = 1·8 %	1·73 %	
Br = 29·9 %			Br = 28·6 %
Cl = 19·8 %			Cl = 19·5 %
N = 5·2 %			N = 5·2 % } aus der Differenz
O = 12 %			O = 12 % } aus der Differenz
100·0			

Es kommt also dem Körper wohl die Formel

$$(NO_2)\,Br\,H_3\,C_6\;C_6\,H_3\,Br\,(NO_2)$$
$$\vee$$
$$C \begin{matrix} -\,H \\ -\,C \equiv Cl_3 \end{matrix}$$

zu. Genaueres darüber bei der entsprechenden Verbindung aus Dimonochlorphenyltrichloraethan.

Dimonochlorphenyltrichloraethan.

Wenn man Monochlorbenzol (vom Siedepunkt 133°) mit der entsprechenden Menge wasserfreien Chlorals mischt, 5—6fache Menge concentrirte Schwefelsäure zusetzt und unter zeitweiligem, gelindem Erwärmen schüttelt, bis sich in der Flüssigkeit eine weisse, krystallinische Masse abscheidet, in Wasser giesst, wäscht und aus Alkohol und Aether umkrystallisirt, so erhält man diese Verbindung sehr leicht rein. Die Reaction verläuft gerade so wie bei der entsprechenden Verbindung aus Brombenzol, nur etwas langsamer, was von einer grösseren Beständigkeit, die das Benzol durch den Chloreintritt erhält, herrühren mag. Durch Erwärmen wird auch hier die Reaction beschleunigt.

Die Verbindung krystallisirt aus Aether-Alkohol in weissen, filzigen, dem schwefelsauren Chinin ähnlichen Nadeln. Sie ist in Schwefelkohlenstoff leicht löslich und schiesst daraus in etwas grösseren Nadeln an. Auch in Aether und Chloroform ist sie ziemlich leicht löslich, aber auch daraus nicht in messbaren Krystallen zu erhalten. In Wasser ist der Körper vollkommen unlöslich.

Die Analyse ergab:

CO_2 = 0·4976, H_2O = 0·0718

Substanz: 0·2851.

Berechnet:	Gefunden:
C = 47·46 %	C = 47·6 %
H = 2·54 %	H = 2·8 %
Cl = 50— %	Cl = 49·9 %
100·00	

Der Körper entspricht demnach vollkommen der Bromverbindung und muss die Formel:

$$\begin{array}{c} Cl\,H_4\,C_6\,C_6\,H_4\,Cl \\ \vee \\ C{-}H{-}C{\equiv}Cl_3 \end{array}$$

erhalten.

Er schmilzt bei 105°.

In seinem ganzen Verhalten ist er natürlich dem Dimonobromphenyltrichloraethan ähnlich. Er gibt wie dieser mit Natrium-Amalgam bei gelinder Wärme Chlor ab und man erhält chlorärmere Producte, deren Isolirung nicht leicht gelingt, da sie sich bei der Destillation zersetzen. Lässt man alkoholische Kalilauge auf den Körper wirken, bis die anfangs hellgelbe Lösung braunroth geworden ist, so scheiden sich aus der erkalteten Flüssigkeit braungelbe Nadeln aus von:

Dimonochlorphenyldichloraethylen,

welche man nur durch anhaltendes Umkrystallisiren aus Alkohol von einer hartnäckig anhaftenden, braunen, harzigen Masse befreien und durch sehr langsames Krystallisiren in schönen diamantglänzenden messbaren Krystallen erhalten kann.

Das Dimonochlorphenyldichloraethylen ist in Aether, Schwefelkohlenstoff, heissem Alkohol löslich, fast unlöslich aber in kaltem Alkohol, ganz unlöslich in Wasser.

Es schmilzt bei 89° Cels.

Die Analyse ergab:

I. Substanz: 0·2413, CO_2 = 0·4724, H_2O = 0·0673.

II. Substanz: 0·3105, Cl Ag = 0·5583.

Berechnet:	Gefunden:	
C = 52·83 %	C = 53·3 %	
H = 2·52 %	H = 3·1 %	
Cl = 44.65 %		Cl = 44.5
100·00 %		

Es kommt dem Körper also die Formel

$$\begin{array}{c} Cl\,H_4\,C_6\;C_6\,H_4\,Cl \\ \diagdown\!\diagup \\ C = C = Cl_2 \end{array}$$ zu.

Auch auf diese Verbindung scheint essigsaures Natron einzuwirken. Man erhält einen Körper, dessen Analyse auf einen Mehrgehalt von ²H stimmen würde. Da aber eine derartige redu-

cirende Wirkung nicht zu erklären wäre, der Körper aber auch nicht rein zu sein scheint, so will ich vorderhand noch nicht entscheiden, ob und welche Einwirkung stattgefunden hat.

Binitrodimonochlorphenyltrichloraethan.

Diesen Körper erhält man leicht, wenn man auf Dimonochlorphenyltrichloraethan rauchende Salpetersäure in der Wärme einwirken lässt, bis es sich gelöst hat, dann noch eine Weile erwärmt und entweder in Wasser giesst und aus kochendem Alkohol, worin sich die Substanz schwer löst, umkrystallisirt, oder aus der Salpetersäurelösung auskrystallisiren lässt. Im ersten Falle erhält man gelbliche, spröde, glänzende Nadeln, im zweiten Falle hingegen messbare, schöne Krystalle, deren Messung so wie die der übrigen Krystalle noch nicht beendet ist. Merkwürdig ist jedenfalls, wie der Eintritt der Nitrogruppe hier die Krystallisationsfähigkeit des Körpers hebt, während die ursprüngliche Verbindung nicht in messbaren Krystallen zu erlangen war und sich der Darstellung von Nitroverbindungen aus ganz analog construirten Körpern, die Verharzung als Hinderniss entgegenstellt (die zwar in manchen Fällen durch Zusatz von Schwefelsäure hintangehalten werden kann). [1])

Am Platinblech erhitzt, verpufft der Körper ohne Knall, trotzdem kann man ihn aber mit einiger Vorsicht im offenen Rohr verbrennen, wenn man über die Substanz im Schiffchen etwas chromsaures Blei schichtet.

Die Analyse ergab:

I. Substanz: 0·4201, CO_2 = 0·572, H_2O = 0·0697.
II. Substanz: 0·2883, CO_2 = 0·3933 H_2O = 0·0508.
III. Substanz: 0·2417, Cl Ag = 0·3821.
IV. Substanz: 0·3812 — N = 24·8 Temp. 27° Barometerstand 754 MM.

---

[1]) Privatmittheilung.

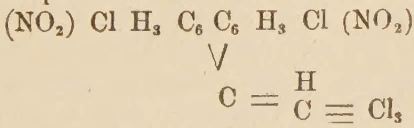
Berechnet	Gefunden	
C = 37·8 %	C = 37·1	C = 37 · 2
H = 1.6 %	H = 1·8	H = 1 : 96
Cl = 39·9 %	Cl = 39·2	
N = 6·3 %	N = 7 — (bei 0° und 760 Mm. Druck).	
0 = 14·4 %		
100 0		

Der Körper ist demnach als Binitrodimonophenyltrichloraethan aufzufassen. Er ist löslich in kochendem Alkohol, schwer in Aether, unlöslich in kaltem Alkohol und Wasser.

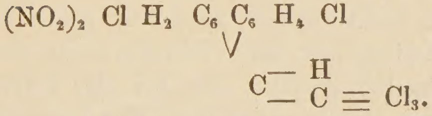
Er schmilzt bei 143° Cels.

Ueber die Stellung der Nitrogruppen lässt sich nichts entscheiden, doch scheint es der Symmetrie halber wahrscheinlich, dass in jedem Phenylreste eine NO_2 Gruppe sitze, obwohl die andere Anschauung keineswegs auszuschliessen ist.

Der Köıper hätte demnach die Formel:



oder



Ganz dasselbe gilt natürlich auch von der vorher beschriebenen Dinitroverbindung aus der Bromreihe.

Der Versuch, das Binitrodimonochlorphenyltrichloraethan mit Zinn und Salzsäure zu reduciren, gelang nicht.

Ebensowenig gab die Reductionsmethode von Boettger und Petersen mit Natriumsulfhydrat ein geeignetes Resultat, obwohl, der Färbung nach zu schliessen, welche die Flüssigkeit annimmt, wenigstens eine theilweise Reduction stattfindet.

Erhitzt man aber eine concentrirte alkoholische Lösung der Substanz mit alkoholischem Ammoniak, das man mit Schwefelwasserstoff vollkommen gesättigt hat, so wird die Flüssigkeit zuerst schön dunkelgelb, dann purpurroth und endlich schmierig braun, während sich gleichzeitig ein gelber Niederschlag abschei-

det, den man auf dem Filter sammelt und dann mit Alkohol wäscht.

Aus dem so erhaltenen Gemenge von Schwefel und Amidokörper, den ersteren mit Kalilauge oder Schwefelkohlenstoff wegzunehmen gelang nicht, weil dabei die ganze Masse verharzte. Man kann aber umgekehrt die Substanz durch Erwärmen mit Aceton, in welchem der Schwefel vollkommen unlöslich ist, während sich die Substanz leicht löst, entziehen.

Man erhält sie nach dem Verdunsten des Acetons in kleinen, gelben Nadeln, die aber noch durch anhängendes Harz verunreinigt sind, von dem man sie durch Umkrystallisiren aus Aceton nicht befreien kann.

Die Verbindung ist unlöslich in fast allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Anilin, Tolnol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, löst sich aber in Salzsäure beim Erhitzen auf und die eingedampfte Lösung gibt eine salzartige zerfliessliche Masse. Dies scheint der einzige Weg zur Trennung des Körpers von anhängendem Harze zu sein.

Dieses sein Verhalten gegen Salzsäure charakterisirt ihn auch als Amidobasis, denn der Umstand, dass er sich erst beim Erwärmen löst, kann nicht dagegen sprechen, sondern ist leicht durch den grossen Chlorgehalt der Verbindung zu erklären. Die Ausbeute ist eine ziemlich geringe, da bei der Darstellung der grösste Theil verharzt und bis jetzt kein Mittel gefunden wurde, diese Verharzung hintanzuhalten.

Ich habe den Körper erst in zu geringer Menge und noch in keinem für die Analyse geeigneten Zustande erhalten können, verweise aber diesfalls auf die Fortsetzung dieser Arbeit, die wohl die Natur dieses Körpers vollkommen feststellen wird.

So unvollständig diese Untersuchungen noch sind, zeigen sie doch, wie die Baeyer'sche Reaction sich auch bei substituirten Kohlenwasserstoffen, wie vorauszusehen, als giltig gezeigt hat.

Ferner scheint daraus hervorzugehen, dass diese Körper, wenn durch die Behandlung mit metallischem Natrium wirklich

eine Verdopplung des Moleküls stattfindet, analog der Bildung des Diphenyl aus Brombenzol und Natrium, den Ausgangspunkt für eine Reihe von Tetraphenylverbindungen bilden, bei welchen je 2 Phenylreste unter einander verbunden sind und diese 2 Phenylpaare wieder durch den Aldehydrest sich ketten, wozu wieder eine Reihe isomerer Körper denkbar wäre, bei denen die Aldehydreste allein die Bindemittel zwischen den vier Phenolresten wären.

Endlich dürfte es gelingen, durch Ersetzung des Brom's und Chlor's durch Wasserstoff und Entziehung zweier H aus den Aethanverbindungen zu einem isomeren Anthracen zu gelangen.